

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Ökoloogia ja Maateaduste Instituut

Geoloogia osakond

Lennart Maala

REINU KARJÄÄRI ERIVORMILISTE KALTSIIDIKRISTALLIDE  
MORFOLOOGILISED TUNNUSED JA VÕIMALIKUD TEKKETINGIMUSED

Magistritöö

Juhendajad: Tõnu Pani

Tartu 2018

## REINU KARJÄÄRI ERIVORMILISTE KALTSIIDIKRISTALLIDE MORFOLOOGILISED TUNNUSED JA VÕIMALIKUD TEKKETINGIMUSED

Selgitamaks Reinu karjääri eriilmeliste kaltsiidi kristallide morfoloogia ja võimalikke tekketingimusi analüüsiti kogutud proovimaterjale mikroskoopiliselt, stabiilsete isotoomeetoditega kui ka mineraloogiliselt.

Märksõnad: kaltsiit, dolomiit, Reinu karjäär, Silur

P420 – petroloogia, mineraloogia, geokeemia,

## MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS AND GENESIS OF CALCITE IN REINU QUARRY

In order to investigate the morphology and possible formation conditions for the calcite crystals in Reinu quarry, the collected material were investigated with the means of microscopical, stable isotope and also with mineralogical methods.

Keywords: Calcite, Dolomite, Reinu quarry, Silurian

P420 – petrology, mineralogy, geochemistry

## Sisukord

Sissejuhatus.....	4
2. Taust.....	5
2.1 Geoloogiline taust .....	5
2.2 Juuru lade .....	6
2.3 Reinu lubjakivikarjäär.....	9
3. Materjal ja meetodika .....	11
Tulemused.....	12
Proovide grupeerimine.....	12
Proovimaterjali morfoloogiline kirjeldus.....	14
XRD analüüs romboedriliistest kõverdunud kristallidest.....	18
SEM-EDS analüüsid proovide pinnalt.....	18
Stabiilsete isotoopide C <sup>13</sup> ja O <sup>18</sup> isotoopsuhted.....	20
Arutelu .....	21
Kokkuvõte.....	24
Kasutatud kirjandus .....	26
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks .....	33

## Sissejuhatus

Kaltsiit on kaltsiumkarbonaadist koosnev mineraal, mis võib moodustada rohkem kui 800 kristallograafilist põhivormi ja veel enam eri kombinatsioone. Koos teiste karbonaatsete mineraalidega nagu aragoniit ja dolomiit moodustab 15 protsenti kogu Maa setetest ja settekivimitest. Kõige rohkem esineb kaltsiiti lubjakivides, mis moodustab suure osa merelistest setetest (Anthony et al., 2003).

Reinu karjäärist, milles kaevandatakse kvaliteetset killustikku, läbib murrangulõhe, mille tagajärjel on toimunud dolomiidistumine. Dolomiidi kehast on leitud kaltsiidi kristallid väga erinevate vormidega. Seal hulgas ka mujal maailmas varasemalt uuritud, kuid mitte selge tekkelooga, haruldaste „sadula kujuliste“ kaltsiidi kristallidega (Radke ja Mathis 1980; Barber et al., 1985; Dong et al., 2013).

Reinu karjääri lubjakivi on tekkinud Siluri ajastul Juuru eal ca 441- 445 Ma tagasi (Nestor, 1997). Tegemist on küllaltki stabiilse arenguga Balti paleobasseiniga, mida siiski on mõjutanud nii rida episoodilisi fluidi- ja geotermaalseid protsesse, kui ka võimalik tektooniline aktiveerumine ca 500 Ma tagasi (Somelar et al., 2010). Kombineeritud vertikaalsed ja külgsuunalised diagenetilised gradiendid Balti paleobasseini settekompleksis (Somelar et al., 2010) viitavad, et fluidide migratsiooni on kontrollinud rikke- ja lõhevööndid. Kõige intensiivsemad muutused basseini settekompleksis olid seotud osadega, kus olid suurima läbilaskevõimega vööndid. Fluidide tsirkulatsioonisüsteem võis areneda kristalliinse aluskorra episoodilistest tektoonilise aktiveerumise protsessidest Fanerozoikumis (Puura ja Vaher, 1997). Balti paleobasseini põhjaosas paiknevat dolomitiseerumise ilmingud on

varasemalt kirjeldatud peamiselt seoses rikkevööndite esinemistega antud alal (Palmre, 1967; Pichugin et al., 1976; Raudsep, 1997; Sundblad jt, 1999).

Paleomagnetilised uuringud viitavad vähemalt kahele fluidisündmusele, mis on toimunud vastavalt Hilis-Devonis – Karbonis ning Hilis-Mesosoikumis ning mis läbivad Siluri kivimeid (Plado et al., 2008; Preeden et al., 2008). Esimest paleomagnetilist komponenti võib seostada Siluri lõpus ning Devoni alguses toimunud Kaledoniidide orogeneesiga Skandinaavias ja selle tagajärjel toimunud madalatemperatuuriliste hüdrotermide liikumisega. Käesoleva magistritöö eesmärgiks on (1) kirjeldada Reinu karjääri eriilmelisi kaltsiidi kristalle ja (2) hinnata nende võimalikke tekkemehhanisme.

## **2. Taust**

### **2.1 Geoloogiline taust**

Balti paleobassein on Fennoskandia kilbi lõuna servas olev madal, epikontinentaalne settebassein. Neoproterosoikumi-Fanerozoikumi setted täitsid aeglasel settimisel algse epikontinentaalse mere ja hiljem ka Kaledoonia mäestiku eelse nõo. Peamiselt räni ja/või karbonaadi rikkad setted on kõige paksemad (> 2000 m) ja paremini esindatud basseini edelaosas, basseini põhja- ja keskosas (Eesti, Põhja-Läti ja Loode-Venemaal) on esindatud ainult Neoproterosoikumi Ediacara ja Alam-Paleozoikumi setted (Nikishin et al., 1996). Hilis-Neoproterosoikumi ja Fanerozoikumi aegsed deformatsioonid aluskorras ning settete akumulereumine Balti paleobasseinis olid tingitud Iapetose ookeani ja Tornquist'i mere passivsete kontinentaalsete äärevööndite arengust. Baltika mandri kokkupõrge Laurentiaga Hilis-Siluris, Vara-Devonis käivitas piirkonna tektoonilise ümberkujunemise (Torsvik ja

Rehnström, 2003), mille tagajärjel tekkis Skandinaavias Kaledoniidide orogeenne vöönd. Samal ajal järgnes Tornquist'i mere sulgemisele kilbi lõunapiiril Saksa- Poola Kaledoniidide arenemine (Ziegler, 1987). Balti paleobasseini ida osa tektoonilist arengut ja settimis tingimusi muutis Laurussia kontinendi liitumine Pangaea hiidmandriga Karboni ajastul. Kui välja arvata lühiajalised Hilis-Permi transgressioonid (Paškevicus, 1997), taandus settebassein ajutiselt Ida-Baltica regioonist alates Karbonsit kuni Permini. Balti paleobasseini noorem ajalugu, mis paiknes sellel ajal Pangea hiidmandri keskosas, oli peamiselt mõjutatud hiidmandri lagunemisest ja Atlandi ookeani avanemisest. Lühiajalise merelise basseini moodustumine Mesosoikumis oli kontrollitud meretaseme muutuste ja dünaamiliste riftistumise protsessidega Põhjamere piirkonnas ja Kesk-Euroopas. Mereline settimine basseinis toimus kahel lühikesel episoodil Paleotseeni ja Pliotseeni ajastikul Edela-Leedus (Paškevicus, 1997; Bitinas et al., 2000).

## **2.2 Juuru lade**

Reinu karjäärast kaevandatav lubjakivi kuulub Llandovery ladestiku Juuru lademesse. Juuru lade eraldati Carl Friedrich Schmidt poolt (1858; 1892). Nestor ja Kala (1968) määratlesid selle stratigraafilise ulatuse ja töötasid välja litostratigraafilise klassifikatsiooni. Juuru lademega ühendati Tamsalu kihistu, mida varasemalt käsitleti eraldiseisva lademenä ja ning Raikküla lademe alumised kihid, mida nüüd käsitletakse Karinu kihistikuna (Joonis 1, 2). Endine Hilliste kihistik laiendati ja defineeriti kihistikuna, mis osaliselt vastab varasemale Raikküla lademele (Männik, 1992; Nestor, 1995).

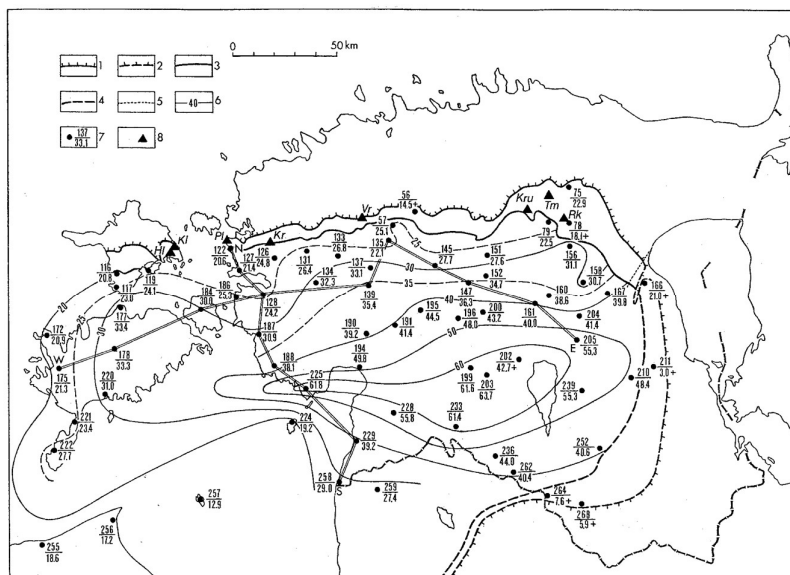
Juuru lademe neostatotüüp on Juuru puursüdamik intervallis 0,4 – 16,2 m (Nestor, 1993). Juuru lade levib üle Hiiumaa, Saaremaa ning Lääne-, Kesk- ja Lõuna-Eesti. Selle avamus kulgeb ida suunas laieneva vööndina Kesk-Hiiumaalt kuni Pandivere kõrgustiku idanõlvani.

Olulisemad paljandid on hiiumaal Kallastes ja Hillestel ning mandril Pullapääl, Kirimäel, Varbolas ning mitmetes suurtes lubjakivikarjäärides. Lademe paksus varieerub 20,1 kuni 63,7 meetrini (Nestor, 1997). Juuru lademesse kuuluvad järgmised stratigraafilised üksused: Karinu kihistik, Varbola kihistu, Tamsalu kihistu, Tammiku kihistik, Stüri kihistik, Rūja kihistik, Rozēni kihistik, Puikule kihistik, Õhne kihistu, Koigi kihistik, Stačiūnai kihistu.

Ordoviitsiumi ning Siluri ladestu piir on markeeritud graptoliitide *Akidograptus ascensus*'e ja *Parakidograptus acuminatus*'e esmailmumisega Siluri ladestu stratotüüpses läbilõikes Šotimaal (Williams, 1988). Selliseid graptoliite ei ole Baltimaade ümbrusest teada ning seetõttu on meie aladel Siluri ladestu alumine piir määratletud traditsiooniliselt Juuru lademe all (Nestor, 1997). Ostrakoodifauna viitab, et Ordoviitsiumi ning Siluri piir Liivi lahe ümbruses on sellest oluliselt kõrgemal (Meidla et al., 2011).  $\delta^{13}\text{C}$  kemostratigraafilistest uuringutest Kesk-Eesti Ordoviitsiumi ja Siluri piirikihtides järeldus, et Juuru lademe alumised kihid võivad olla hoopis Ordoviitsiumi vanuselised (Ainsaar et al., 2011). Samale järeldusele jõuti ka töödes, milles käsitleti Saaremaa Viki puursüdamiku süsiniku ning väävli isotoope (Hints et al., 2014) ning Tartu-453 puursüdamiku  $\delta^{13}\text{C}$  kemostratigraafiat (Bauert et al., 2014).

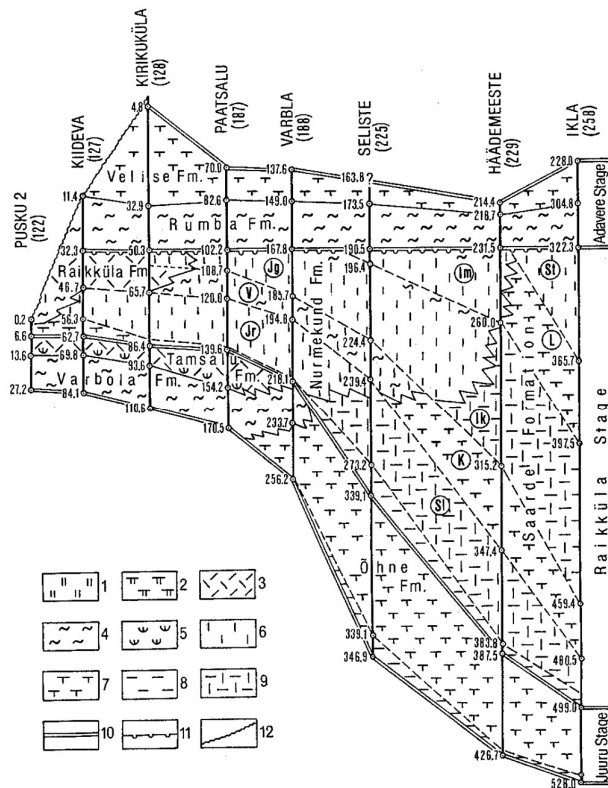
Ordoviitsiumi lõpus oli Hirnantia jäätumine, mis tõi kaasa väljasuremise ning pärast. Pärast Hirnanti jäätumise aegset aega loetakse Siluri ajastu alguseks. Poolustel olevad liustikud talletasid endas kergemaid hapniku isotoope, sest kergem hapnik ( $^{16}\text{O}$ ) aurustub ookeanist

eelistatult ning raskem hapnik ( $^{18}\text{O}$ ), mis on juba aurustunud sajab enne poolustele jõudmist ookeani tagasi. Liustikus on valdavalt kergemad isotoobid, ehk siis merelises keskkonnas raskete isotoopide osatähtsus suureneb. Meie Juuru lademe alguses oli liustik alles aktiivses sulamises, mille tõttu raskete isotoopide osatähtsus oli alles languses, mitte ei olnud stabiliseerinud. Seetõttu nihutati piiri ülespoole.



Joonis 1. Juuru lademe levik ja paksus Eestis (Raukas ja Teedumäe, 1997).



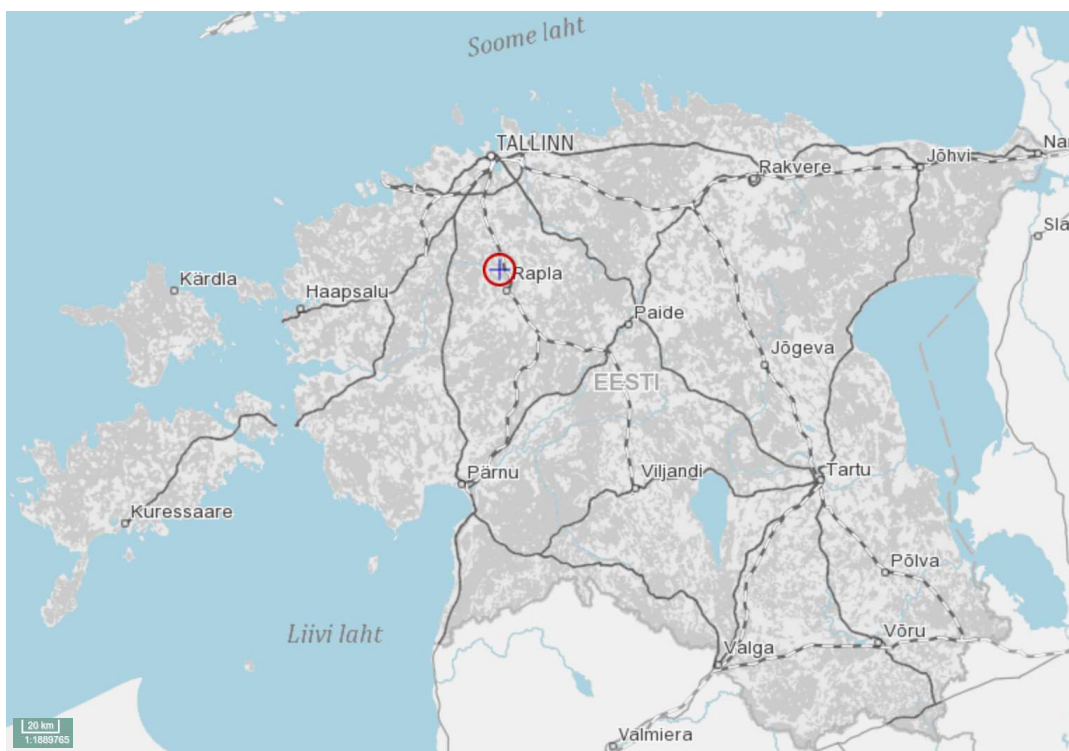


Joonis 2. Landoveri ladestikust põhja-lõuna suunaline (NS) stratigraafiline läbilõige: Juuru, Raikküla ja Adavere lademetest. Läbilõike asukohta joonisel 1 (Raukas ja Teedumäe, 1997).

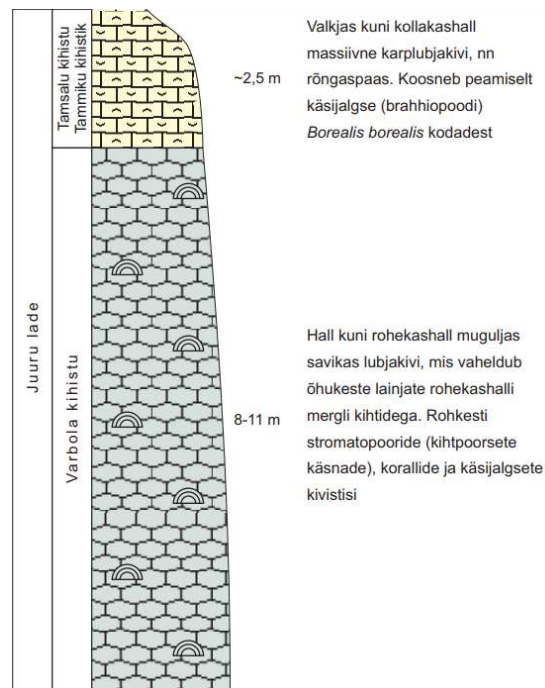
### 2.3 Reinu lubjakivikarjäär

Reinu karjäär asub Raplamaal Koigi külast 1,8 km loodes, Äherdi külast 1,6 km põhjas (Joonis 3). Karjääri teatakse ka Koigi karjäärina. Kaevandusluba kuulub firmale AS TREV-2 Grupp. Mäeeraldise suurus on 17.14 ha ning loa kehtivus kuni 18.04.2020. Kobestamiseks kasutatakse puur-lõhketöid. Merglirikka lubjakivi kvaliteedi tõstmiseks materjali sõelutakse ning saadud lubjakivist toodetakse kvaliteetset killustikku (Eesti vabariigi 2016. aasta maavarade koondbilansid seisuga 12.06.2017 Maa-amet lk 92/253; Maavarade kaevandamise loa taotlus).

Karjäär asub kõrgemal pinnavormil absoluutkõrgusega kuni 82 m (Joonis 4). Lubjakivi katendiks on kruusakiht paksusega 0,6 – 4,1 m. Kruusakiht on kooritud ja kasutatakse ehituskruusana. Lubjakivi keskmine paksus 12,09 m. Karjääri ülaosas paljandub kuni 3 meetri paksuselt Tammiku kihistiku karplubjakivi (rõngaspaas ehk *Borealis*-lubjakivi). Ülemisel pinnal on vaadeldavad mandrijää tekitatud kulutuspind. Põhiosa moodustab hall kuni rohekashall muguljas savikas lubjakivi, mis vaheldub õhukeste lainjate rohekashalli mergli kihtidega. Esineb rohkelt stromatopooride, korallide, käsijalgsete kivistisi. Kaltsiidi kristallid asuvad peamiselt Varbola kihistus, vähemal määral Tamsalu kihistu paksukihilises karplubjakivis (nn -lubjakivi), mis kuulub Tammiku kihistikku (Nestor, 1997). Karjääri lubjakivi on osaliselt dolomitiseerunud ning dolomiidistunud tsoonid piirnevad tavaliselt Edela-Kirde suunaliste rikkevöönditega.



Joonis 3. Reinu lubjakivi karjääri asukoht. (Maa-amet geoportaal, <https://geoportaal.maaamet.ee/>)



Joonis 4. Reinu lubjakivikarjääri läbilõige ja kirjeldus  
(<https://www.ut.ee/BGGM/eestigeol/Reinu.pdf>).

### 3. Materjal ja metoodika

Kasutatud proovimaterjalid on kogutud Reinu karjäärast aastatel 2012 - 2018 ning kokku võeti 438 proovi. Saadud eriilmeliste kaltsiidi proovide morfoloogia klassifitseeriti visuaalsel ja mikroskoobilisel vaatlusel. Eriilmeliste kaltsiidi kristallide stabiilsete isotoopide ( $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$ ) massispektroskoopilise analüüsi tarbeks proovimaterjal uhmerdati. Mittekarbonaatse süsiniku ja hapniku eraldamiseks lahustati proovid eelnevalt 99% fosforhappes vähemalt 6 h. Proovid analüüsiti Tartu Ülikooli isotoopsuhte massi-spektroskoopia tuumiklaboris.

Analüüs teostati Thermo Delta V Advance mass-spektromeeril. Süsiniku ja hapniku stabiilsete isotoopide suhete ( $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$ ) väljendamisel kasutati standardit V-PDB.

Kaltsiidi kristallide morfoloogia uurimiseks kasutati skaneeriv elektronmikroskoopilist analüüsi koos energiadiispersiivse röntgenfluoresent analüsaatoriga (SEM-EDS). Analüüsid toimusid Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas elektronmikroskoobiga Zeiss Evo 15 MA.

Proovide mineraalne koostis määrati röntgendifraktsiooni (XRD) meetodil eelnevalt homogeniseeritud ja uhmerdatud proovidest (keskmine terasuurus  $<10\text{ }\mu\text{m}$ ) kuulveskis ja/või ahhaatuhmril. Proovid analüüsiti Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas XRD difraktomeetril Bruker D8 Advance. Mineraalide kvalitatiivne ja kvantitatiivne interpretatsioon tehti Rietveld analüüsil, kasutades Bruker AXS Topas 4.1 tarkvara.

## **Tulemused**

### **Proovide grupeerimine**

Sekundaarse kaltsiidi kristallide kasvamise tunnuste alusel tuvastati kolm selgelt eristuvat gruppi.

1. grupi kaltsiidid on massiivsed piklikute plokiliste kasvetega ja esinevad suuremates lõhedes või täidavad lausaliselt tühimikke. Kristallikogumite suurus varieerub 5-100 mm. Kristallid lasuvad alati dolomiidil. Värvuselt on kristallid kas läbipaistvad, valged või õrna pruunika alatooniga. Kristallikogumite piires esineb nii suletisterikkaid kui suletistevaesed kristalle, kuid valdavas enamuses on kristallid suletiste vähesed.

2. grupi kaltsiidid lasuvad ühtse kihina kas 1. grupi kaltsiitidel või katavad lausaliselt dolomiiti ning esinevad 1-5mm kihtidena. Värvuselt on kristallid peamiselt valged või õrna kollaka varjundiga, kuid esineb ka läbipaistvaid kristalle ning kristallid on enamasti suletistevaesed.

3. grupi grupeeriti erinevate kompleksete morfoloogiatega kristallikogumid. 3. grupi kristallid lasuvad kas 1. ja 2. grupi kristallidel, dolomiidil või pealekasvena 3. grupi varasemalt kristalliseerunud agregaatidel. Esineb proove mida katab värvuselt kollane, punakaspruun mineraali kiht, mõnede proovide puhul katab kristalle petrooleumi läikega õhuke kiht. Dolomiidil lasuvad kristallid esinevad üksikult, väikeste gruppidena hajusalt, kattes osa õõnsusest. Kaltsiidil lasuvad kristallid võivad katta kihina terve õõnsuse. Kristallide suurus varieerub 1 mm – 30 mm. Kristallid võivad olla suletistega ning läbipaistmatud, tihti viimases faasis läbipaistvad. Värvuselt piimjas valged, helekollased, kollased punased. Proovidel, mis on läbipaistvad või näha kristalli läbiv lõike- või murdepind on kirjeldatav kompleksne morfoloogia, teistel viimase faasi morfoloogia. Ühe tühimiku piires oli kristallide morfoloogia läbivalt sama. Proovimaterjalis tähelati järgmisi morfoloogiaid: põhiromboeedrid, skalenoeedrid, prismad, „sadaula kujulised“ romboeedrid, skalenoeerdilised kerad, romboeedrilised komplekskristallid,

Lõhe seina pinda katavad ainult dolomiidi kristallid ja kaltsiidi kristallid lõhepinna puuduvad.

Valdav enamus kogutus proovimaterjalist on seostud kolmanda morfoloogilise grupiga ning selle grupi piires erineb mitmeid erinevaid kooslusi, kombinatsioone ning morfoloogiaid.

## Proovimaterjali morfoloogiline kirjeldus

### Proov 171

Kaltsiit on kasvanud kahes generatsioonis (Joonis 5A). Kõigepealt on kasvanud läbipaistev pruunikas oranžilt kumav suurekristalline kaltsiit. UV lambiga stimuleerides esineb luminisents (171-2). Teiseks on peale kasvanud keskmiselt 3 mm paksune suletiste rohke piimjasvalge 5 – 20 mm suuruseid romboeedrilisi kristalle moodustuv rüü, mille välimisel pinnal on näha 0,5 mm suuruseid paralleelse orientatsiooniga kristalli tahkuseid (171-1).

### Proov 301

Piimjasvalged kuni 5 mm pikkused kompleksed skalenoeedrilised kristallid kaetud õhukese oranži ja punakaspruuni mineraali kihiga (301-1) (Joonis 5B).



Joonis 5. Proovide 171 (A) ja 301 (B) pealtvalgustusega mikroskoobi pilt

### Proov 193

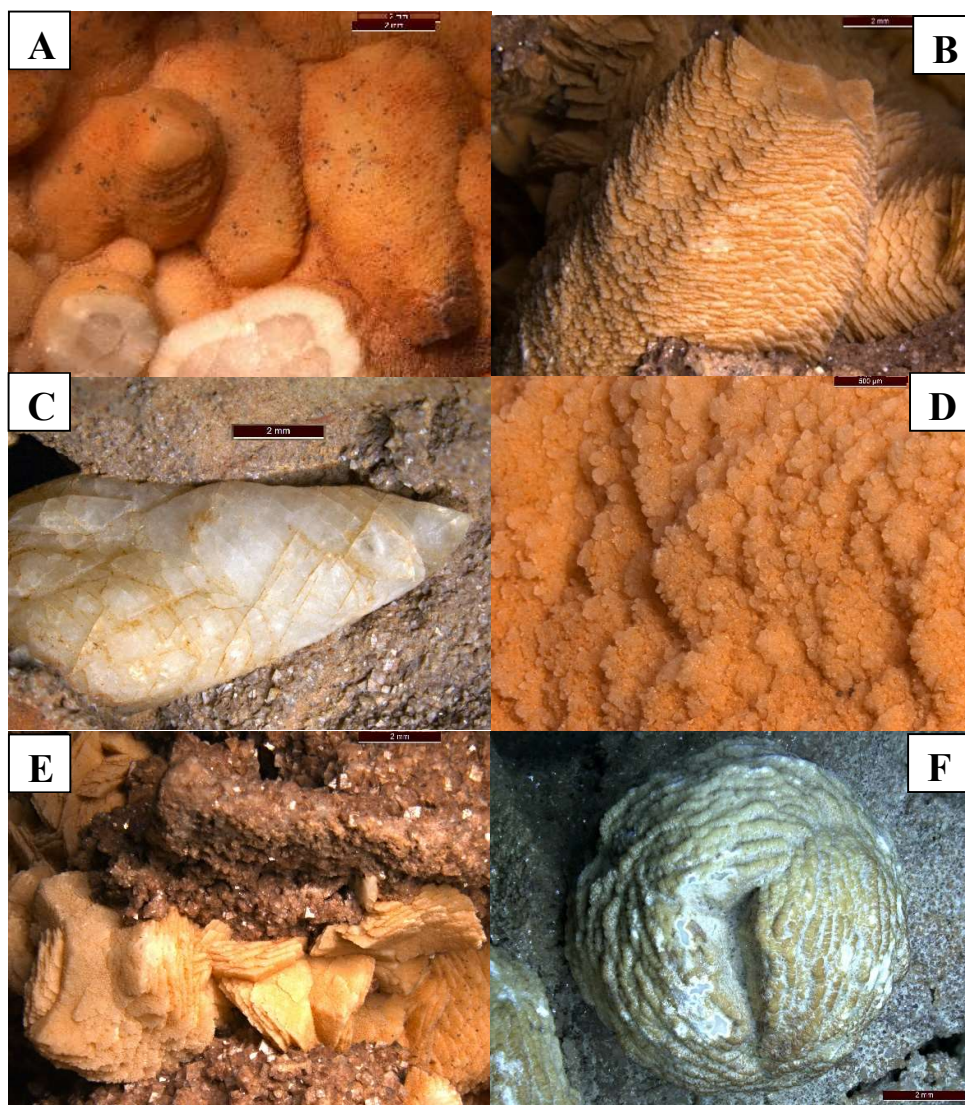
193-1,2 (Joonis 6A) on 15 mm pikkused kompleksed romboeedrid. Sees läbipaistev suletisteta tuumik, välimine osa 1 mm paksune. Pindmine kiht kaetud kollakasoranži mineraali kihiga ja hajusate mustade mineraalidega. Esineb luminisentsi. 193-3 kristallid on piimjasvalged romboeedrilised „sadulakujuliseks“ kõverdunud kasved läbipaistva tuumiku



ümber (Joonis 6B). Suuremat kristalli ümbritseb suletisterikkam kiht, milline moodustab õhukestest sadulromboeedrite plaadikestest kihi, viimases faasis väikesed läbipaistvad kristalli, kristalli detailfotol (Joonis 6D). Kristalli moodustab 26 mm pikkune prisma, mille otsas trigonaalne romboeedriline tipp. Kristall on kaetud beežikasoranži mineraali kihiga. 193-4 on värvuselt piimjasvalge ja esineb pika soonena kivimassis (Joonis 6C). 193-7 Sadulkaltsiidi kõverdunud tahud (Joonis 6E).

Proov 411

Sadulkaltsiidi peaaegu maksimaalne staadium (Joonis 6F).



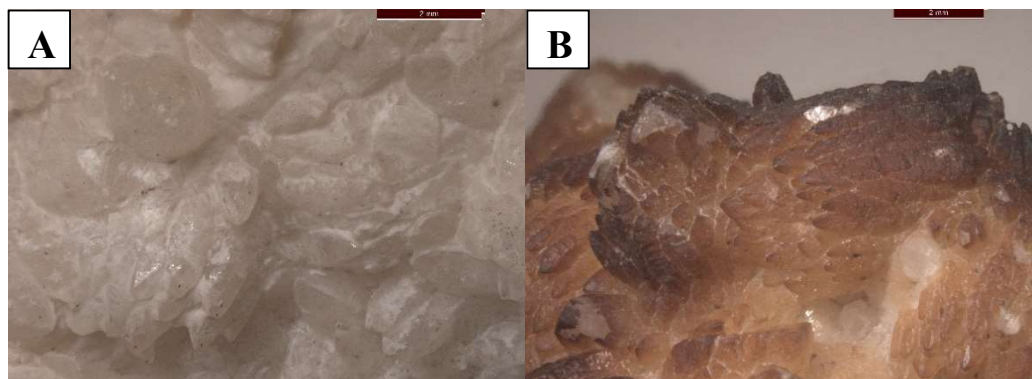
Joonis 6. Proovi 193 pealtvalgustusega mikroskoobi pilt. A - 193-1,2, B - 193-3 C - 193-4, D – 193-3 lähivõte, E – 193-7; Proovi 411 pealtvalgustusega mikroskoobi pilt.

Proov 189

5 mm paksune valge läbipaistmatud kaltsiidi kristallid kõrgemate kuni 4 mm pikkuste romboeedriliste tippudega (Joonis 7A). Pinna osa läbikumav. Pind kaetud valge mineraaliga.

Proov 123

Skalenoeedrilised kuni 10 mm värvuselt helekollased suletistega multitahtlised kristallid (Joonis 7B). Kaetud kuldkollase ja punakaspruuni mineraaliga



Joonis 7. Proovi 189 (A) ja 123 (B) pealtvalgustusega mikroskoobi pilt.

Proov 45

Esinevad üksikute pesadena või kogumikena. Mõõdult 0,5 mm – 10 mm suurused. Värvuselt valged, kollased. Kristalli moodustavad sakilised sklaneoedrilised tetragonaalsed kasved, mis moodustavad ümara vormi. Otstes esineb pikemaid skalenoedrilisi kristalle (Joonis 8).





Joonis 8. Proovi 45 pealtvalgustusega mikroskoobi pilt.

#### Proov 129

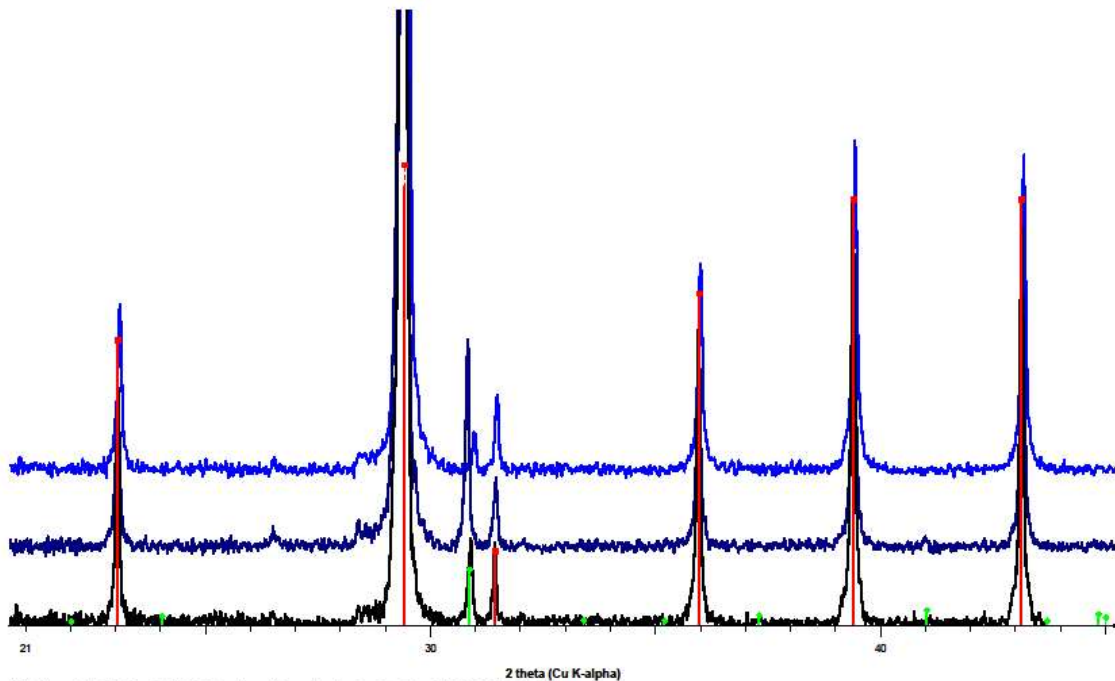
Trigonaalsed skalenoeedrilised kristallid paiknevad üksikute kihtidena kui ka suuremate kihiliste kogumikena üksteise peal (Joonis 9). Skalenoeedrid moodustavad kera kujulise kristalli. Mõõtudelt 2 mm – 20 mm suurused, piimjas valged ja kollased. Kollase, oranži, pruuni raua mineraali kihiga kaetud.



Joonis 9. Proovi 129 pealtvalgustusega mikroskoobi pilt.

### XRD analüüs romboedrulistest kõverdunud kristallidest

Proovide 107, 193 ja 38 puhul, mis koosnes romboedrulistest kõverdunud kristallides, kahtlustati, et tegemist võib olla dolomiidi kristallidega. Et olla kindlad proovide mineraalses koostises eraldati igast proovi kristallitükke, mis peenestati ning analüüsiti XRD abil. Analüüsitud spektrite tõlgendamisel selgus, et tegemist on siiski kaltsiidiga, kuid proov sisaldas vähesel määral ka raualisandiga dolomiiti (Joonis 10).



Joonis 10. Kolme romboedrulistest kõverdunud kristalli difraktogramm (must, sinine ja lilla) koos kaltsiidi (punane) ja dolomiidi  $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})(\text{CO}_3)_2$  (roheline) põhitippudega 21-45 2 theta vahemikus.

### SEM-EDS analüüsid proovide pinnalt

SEM-EDS analüüsideks valiti 25 kristalli, mis kuulusid kõik 3. morfoloogilisse gruppi.

Kristallide pinnalt punktmõõtmiste käigus mõõdetud keemilise koostise sisaldused on

kajastatud Lisas 1. Osade proovide puhul tuvastati proovipinna reostus, mis väljendub keskmisest kõrgemas C ja N sisalduses vähemal määral ka Cu. Enamus mõõdetud spektritest kinnitas, et tegemist on kaltsiidi kristallidega. Osade proovide puhul (01,301, 38 ja 124 ) tuvastati proovi pinnal saviosakesi, mis väljendusid keskmisest kõrgema Al ja Si sisaldusena. Proovide 425, 76-1, 165-2 ja 107 puhul tuvastati dolomiiti. Paljude proovide pinnaanalüüsil tuvastati, et proove katab rauarikas kiht või esines proovi pinnal rauarikkaid agregaatide kogumikke, mille raua sisaldused jäid vahemikku 15,2 - 44,96 wt%.

## Stabiilsete isotoopide $C^{13}$ ja $O^{18}$ isotoopsuhted

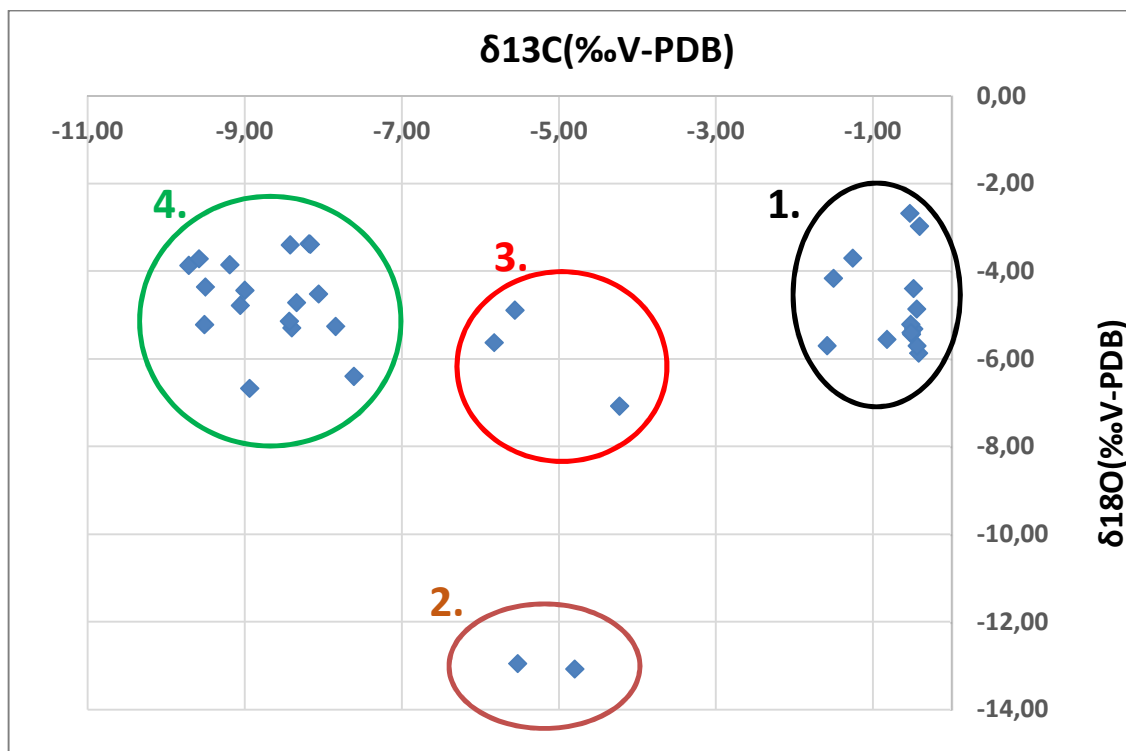
36-st erinevate morfoloogiliste gruppide ja dolomiidi põhimaatriksi proovidest teostati  $\delta C^{13}$  ja  $\delta O^{18}$  isotoopsuhete analüüsid. Isotoopanalüüsi tulemusena jagunesid proovid nelja eri gruppi, mis on ühtivad ka morfoloogiliste gruppidega (Joonis 11)

1. Esimese isotoopsuhete grupi moodustavad ümbriskivimi ehk dolomiidi proovid, mille  $\delta O^{18}$  väärtused jäävad vahemikku -2,69 kuni -5,87 ‰V-PDB ja  $\delta C^{13}$  väärtused -0,41 kuni -1,58‰V-PDB. Ümbriskivina oli domineeriv kollakas hall dolomiit, punakashallide alla 1 mm dolomiidi kristallidega õõnsuste pindadel ja kuni 5mm dolomiidi kristallid murrangulõhe pinnal. Mõõdetud isotoopväärtuste vahemik viitab Reinu karjääri karbonaatide normaalmerelise tekketingimustele sarnaselt Kalana karjäärile, mis on raporteeritud  $\delta O^{18}$  -3,6 kuni -5,3‰ ja  $\delta C^{13}$  0,3 kuni -3,2 ‰V-PDB (Eensaar et al 2017)

2. Teise isotoopsuhete grupi moodustavad morfoloogiliselt 1. grupi proovid ehk massiivsed plokilised kaltsiidi kristallid. Selle grupi  $\delta O^{18}$  väärtused jäävad vahemikku -12,96 kuni -13,08 ‰V-PDB ning  $\delta C^{13}$  -5,52 kuni -5,56 ‰V-PDB.

3. Kolmandat isotoopsuhete grupi moodustavad morfoloogiliselt 2. grupi proovid, mille  $\delta O^{18}$  väärtused jäävad vahemikku -7,08 kuni -4,89 ‰V-PDB ning  $\delta C^{13}$  -4,23 kuni -5,63 ‰V-PDB.

4. Neljanda isotoopsuhete grupi moodustavad valdavalt morfoloogiliselt 3. grupi proovid kuid nende hulgas leidub ka üksikuid proove mis olid morfoloogiliselt liigitatud 2. gruppi. Selle grupi  $\delta O^{18}$  väärtused jäävad vahemikku -8,98 kuni -3,37 ‰V-PDB ning  $\delta C^{13}$  -7,61 kuni -9,71 ‰V-PDB.



Joonis 11. Reinu karjäärast kogutud proovide  $\delta C^{13}$  ja  $\delta O^{18}$  isotoopsuhted ning grupeerumine.

## Arutelu

Õõnsustes ja lõhedes on kirjeldatavad kolm fluidaalset tüüpi kaltsiiti: (1) massiivne plokiline kaltsiit, (2) kaltsiit veenides ja vahekihina (3) vormide rohked viimase faasi kaltsiidid massiivse kaltsiidi peal või iseseisvana.

Kaltsiidi proovide morfoloogiline erinevus ja ka isotoopkoostise varieeruvus viitavad, et olnud vähemalt 2 fluidi sündmust. Esimese fluidi sündmuse tagajärjel on tekkinud suure kristalliline kaltsiit, mida katab alati teise fluidi sündmusest pärit kaltsiit. Eri morfoloogiaga kaltsiidi kihtide ja kristallide keemilise koostise ühetaolisuse järgi võib arvata, et eri morfoloogiliste gruppide piires kristalle tekitanud fluidide puhul võib eeldada sama päritolu. Sama keemilise koostisega, kuid erineva päritoluga fluidide esinemine on ebatõenäolisem.

Et hinnata fluidide võimalikku temperatuuri kasutati O'Neil et al., 1969 poolt loodud fluidi isotoopfraksioneerumise-temperatuuri sõltuvuse valemit:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{mineral-water}} = 2.78 (10^6/T^2) - 2.89$$

kus  $\alpha$  on mineraali ja fluidi vaheline fraksioneerumine ja T on fluidi temperatuur Kelvinites (K). Eeldatud on, et süsinik eksisteerib  $\text{HCO}_3^-$  vormis. Temperatuuride hindamisel eeldati, et Fanerosoils merevee hapniku isotoopkoostis oli  $-2\text{‰}$  VSMOW (Veizer et al., 1999)

Esialgu on fluid olnud kõrgema temperatuuriga, millele viitavad madalamad  $\delta\text{O}^{18}$  väärtused ning mille tagajärjel on tekkinud suuremad, sageli terveid õõnsuseid katvad kaltsiidi kristallid või kristalli faasid. Selle fluidi temperatuur on hinnanguliselt olnud umbes  $80^\circ\text{C}$ . Kui kristallid pole täitnud tervet kambrit, katab kristalle teise faasina või eraldi kihina suletiste rohke kaltsiit. Kattev kaltsiidikiht erineb esimesest nii isotoopkoostises kui ka morfoloogias ning kuulub teistesse gruppidesse.

Peale esimest kuuma fluidi on materjali läbinud sarnase  $\delta\text{C}^{13}$  isotoop koostise kuid madalama  $\delta\text{O}^{18}$  väärtustega fluid, mille temperatuur on hinnanguliselt  $30^\circ\text{C}$ . Võimalik on, et antud grupi kaltsiidid on tekkinud esimese fluidi jahtumise tulemusena ning tõlgendame seda kui esimese fluidi evolutsioneerumist. Isotoopsuhete poolest on võimalik ka alternatiivselt ümbrismaterjali ja teise fluidisünnuse proovimaterjali segunemisega. Morfoloogiliselt kuuluvad kõik sellest fluidist välja kristalliseerunud kaltsiidid teise morfoloogilisse gruppi.

4. isotoopväärtuste gruppi kuuluvad proovid on teise ehk viimase ja võimalik, et episoodilise ning umbes  $20 - 30^\circ\text{C}$  fluidi sissekande tulemusena tekkinud. Morfoloogiliselt teistest isotoopgruppidest erinev ja ka grupis morfoloogiliselt varieeruvad kaltsiidi kristallid viitavad aeglasele kristalliseerumisele. Võib oletada, et fluidide episoodiline kambritesse liikumine on tekitanud olukorra, kus kambrites on erineva morfoloogiaga kristallid.

Teise fluidi sündmuse kaltsiit võib esineda ka ilma esimese fluidi sündmuse kaltsiidita iseseisvalt. Esimene sündmuse tagajärjel on fluid jõudnud ainult vähestesse ja enamasti suurematesse õõnsustesse, teise fluidisündmuse puhul aga rohkematesse ja ka väiksematesse õõnsustesse.

Samas esineb ka õõnsusi, kus kaltsiidi kristalle pole tekkinud. Võib oletada, et neid õõnsuseid kumbki fluid läbinud ei ole. Samal ajal võib eri fluidist pärit kaltsiit paikneda kõrvuti olevates õõnsustes, mis on eraldatud vaid peene seinaga.

Kui esimese fluidsündmuse tagajärjel on tekkinud morfoloogiliselt suurekristalliline kaltsiit, siis seda katvad ja iseseisvalt esinevad kaltsiidi kristallid on morfoloogiliselt erinevate vormidega. Esimese fluidi sündmus on oletatavalt olnud rohkem küllastunud ja kristalli kasved on olnud kiiremad. Teisel puhul on fluid jäänud kambritesse lõksu, mille tagajärjel on igas kambris tekkinud erinevad tingimused kristalli aeglasemaks kasvamiseks.

Selleks, et tekitada õõnsuse piires sama kuid õõnsuste vahel erineva morfoloogiaga kaltsiiti on fluid pidanud olema erinev temperatuur, küllastus, pH või erinevus võimalikes nukleatsioonitsentrites.

Kaltsiidi kristallide morfoloogiat on tõenäoliselt mõjutanud nukleatsiooni tsentrid. Kui nukleatsiooni tsentriteks on olnud dolomiit on kaltsiit kasvanud pesadena, kui kristallisatsiooni tsentriks on olnud varem kristalliseerunud kaltsiit, kasvab kaltsiit edasi kihina.

Õõnsuste vahel võivad eksisteerida ka väikesed erinevus ümbriskivimi koostises (erinevate lahustunud fossiilide õõnsus, püriidi sooned, erinevad settekihid), millest on lahustunud erinevaid keemilisi komponente ja mis on kristalli kasvamist mõjutanud.

## Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös on uuritud Reinu lubjakivikarjäärist kogutud sekundaarsete kaltsiitide morfoloogiat ning võimalikke tekkemehhanisme. Õõnsustes ja lõhedes on kirjeldatavad kolm fluidaalset tüüpi kaltsiiti: (1) piklik-plokiline, (2) kaltsiit lõhedes, vahekihina (3) kompleksed vormide rohked kaltsiidid. Koos morfoloogiliste erinevustega tuvastati ka süstemaatilised erinevused kaltsiidi  $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$  väärtustes. Antud töö tulemused viitavad, et Reinu karjääri kaltsiidid on tekkinud vähemalt kahe fluidisündmuse käigus. Esimene fluidisündmus on olnud kõrgetemperatuurilisem (umbes  $80^\circ\text{C}$ ) ning sellega on seotud massiivne plokiline kaltsiit. Sama fluidi jahtumisel on tekkinud (2) morfoloogilise grupi kaltsiit. Teine fluidisündmus on olnud madalatemperatuuriline ( $20\text{--}30^\circ\text{C}$ ) ning hinnanguliselt episoodiline. Selle fluidisündmuse kaltsiidid jaotuvad kolmandasse morfoloogilisse gruppi, mille sees esineb mitmeid erinevad kristallvorme.



## Summary

### MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS AND GENESIS OF CALCITE IN REINU QUARRY

The aim of this thesis was to study secondary calcite morphology and potential formatting mechanisms. Three fluidal type of calcite was described in cavities and faults: (1) elongate-blocky calcite, (2) calcite in veins or as intermediate layer, (3) complex calcite with many different forms. Together with morphological differences the systematic differences were also found in stable isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$  ja  $\delta^{18}\text{O}$ ) composition of studied calcite crystals. Results from this study indicate that at least two separate fluid events are responsible for forming the calcite crystals. First fluid event has been with slightly higher temperature (about 80°C) and formed elongate-blocky calcite. During the cooling of this fluid calcite in veins or as intermediate layer (group 2) was formed. Second fluid event had significantly lower temperatures (20-30°C) and was probably episodic. Calcite formed during this fluid event belongs to the morphological group three, where formed complex calcite has many different forms.

## **Kasutatud kirjandus**

Anthony, John W.; Bideaux, Richard A.; Bladh, Kenneth W.; Nichols, Monte C., eds. 2003.

"Calcite" (PDF). Handbook of Mineralogy (PDF). V (Borates, Carbonates, Sulfates).

Chantilly, VA, US: Mineralogical Society of America. ISBN 0962209740.

Barber, D. J., Reeder, R. J., & Smith, D. J. (1985). A TEM microstructural study of dolomite with curved faces (saddle dolomite). Contributions to Mineralogy and Petrology, 91(1), 82-92.

Dong, S., Chen, D., Qing, H., Jiang, M., & Zhou, X. (2013). In situ stable isotopic constraints on dolomitizing fluids for the hydrothermally-originated saddle dolomites at Keping, Tarim Basin. Chinese Science Bulletin, 58(23), 2877-2882.

Nikishin, A. M., Ziegler, P. A., Stephenson, R. A., Cloetingh, S. A. P. L., Furne, A. V., Fokin, P. A., ... & Gorbachev, V. I. (1996). Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution. Tectonophysics, 268(1-4), 23-63.

O'Neil, J. R., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. The Journal of Chemical Physics, 51(12), 5547-5558.

Radke, B. M., & Mathis, R. L. (1980). On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Journal of Sedimentary Research*, 50(4).

Raukas, A., Teedumäe, A. (eds). 1997. *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn. 436 pp. ISBN 9985-50-185-3.

Torsvik, T. H., & Cocks, L. R. M. (2013). New global palaeogeographical reconstructions for the Early Palaeozoic and their generation. *Geological Society, London, Memoirs*, 38(1), 5-24.

Ziegler, P. A. (1987). Late Cretaceous and Cenozoic intra-plate compressional deformations in the Alpine foreland—a geodynamic model. *Tectonophysics*, 137(1-4), 389-420.

Paskevicius, J. (1997). *The geology of the Baltic States*. Geological Survey of Lithuania, Vilnius.

Bitinas, A., Damušytė, A., Hütt, G., Martma, T., Ruplėnaitė, G., Stančikaitė, M., ... & Vaikmäe, R. (2000). Stratigraphic correlation of Late Weichselian and Holocene deposits in the Lithuanian coastal region. In *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Geology* (Vol. 49, No. 3, pp. 200-217). Estonian Academy Publishers.

Eensaar, J., Pani, T., GAŠKOV, M., Sepp, H., & Kirsimäe, K. (2017). Stable isotope composition of hypogenic speleothem calcite in Kalana (Estonia) as a record of microbial methanotrophy and fluid evolution. *Geological Magazine*, 154(1), 57-67.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., ... & Jasper, T. (1999).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical geology*, 161(1-3), 59-88.

### ***Kasutatud interneti viited***

Eesti vabariigi 2016. aasta maavarade koondbilansid seisuga 12.06.2017 Maa-amet lk 92/253  
– [https://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/koondbilanss\\_2016.pdf?t=20170612153245](https://geoportaal.maaamet.ee/docs/geoloogia/koondbilanss_2016.pdf?t=20170612153245)

Maavarade kaevandamise loa taotlus

– [dhs-adr-kea.envir.ee/Content.aspx?ID=97073](https://dhs-adr-kea.envir.ee/Content.aspx?ID=97073)

Lisa 1. Valitud proovide SEM-EDS analüüsil saadud keemilise koostise sisaldused wt%.

Proovi

nimi	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe
20	15.28		53.24					31.23	0.25
20	17.47		56.93		0.54		0.07	24.78	0.21
122	16.43		56.58	0.18	0.63	1.06	2.19	21.22	0.58
122	18.76		58.9	0.11	0.23		0.06	21.56	0.13
50	9.28		42.53		0.57	0.39	1.23	22.98	22.6
50	15.01		53.11		0.26	0.3	0.43	29.85	0.89
50	7.67		39.81		0.57	0.44	1.04	26.98	23.2
50	12.39		48.78	0.11	0.17	0.2	0.33	36.99	1.03
50	8.74		41.31		0.36	0.48	1.04	21.18	26.45
50	15.72		54.11		0.28	0.2	0.32	27.36	2.01
50	15.21		53.36		0.3	0.34	0.53	27.43	2.65
1	15.2		55.21		9.63	0.31	0.54	17.88	1.24
1	15.95		54.88		0.66	0.38	0.68	26.52	0.79
1	14.82		52.96	1.04	0.87	1.22	2.66	9.14	15.56
1	12.78		48.81		0.52	0.35	1.19	20.58	15.19
24	10.45		45.65		0.17	0.15	0.27	42.93	0.37
24	16.71		55.65			0.16	0.09	27.14	0.26
171-1	14.37		51.78					33.85	
171-1	17.12		56.22					26.41	0.25
301	12.22		48.81		0.31	0.61	0.64	36.22	0.97
301	7.24		38.4		0.12	0.32	0.37	26.58	26.97

301	16.09	54.67	0.28	0.12	0.12	27.94	0.77
171-2	15.74	54.06			0.09	30.1	
76-1	14.97	55.08	12.65			17.07	0.24
123	8.83	40.22	0.29	0.46	1.51	3.38	44.96
123	13.71	50.84	0.15	0.26	0.25	0.47	28.48 5.42
123	12.51	48.76	0.12	0.11	0.25	35.54	2.7
123	9.81	42.01	0.31	0.64	1.5	2.29	43.13
113-1	14.39	51.81				33.59	0.2
113-1	13.74	50.75				35.22	0.28
193-4	13.92	51.03				34.63	0.41
193-4	12.36	48.54				39.1	
301	16.06	54.59		0.22	0.26	26.94	1.93
301	15.01	52.71	0.51	0.55	1.08	2.75	2.22 24.16
301	17.6	57.03	0.28	0.28	0.36	20.82	3.44
301	13.41	50.45	0.12	0.18	0.32	0.32	32.79 2.21
301	14.39	50.99	0.62	0.76	2.18	1.98	28.29
301	17.1	56.25	0.13	0.4	0.22	0.38	21.69 3.71
301	25.31	70.21	0.21	0.13	0.28	0.42	1.09 1.22
193-3	13.67	50.78	0.42		0.37	33.84	0.52
193-3	11.85	47.71				40.45	
101-2	12.62	49.63	0.34	0.43	0.88	35.09	0.61
101-2	10.29	45.84	0.32	0.46	1.02	40.97	0.72
165	13.67	50.81	0.59		0.09	34.84	
165	25.95	70.68	0.14		0.09	2.69	
38	15.37	55.73	8.2	0.78	1.31	16.81	1.49

38	22.15	64.5	0.25	0.06	0.1	12.56	0.35
38	13.68	52.33	2.32	2.01	4.28	3.77	19.92
38	12.23	49.44	5.68	0.2	0.22	30.77	1.47
38	21.74	64.41	0.82	0.67	0.76	10.46	0.89
38	12.37	48.82	0.78	0.13	0.19	37.42	0.29
38	12.76	49.9	1.9	0.37	0.72	32.72	1.4
131	12.56	48.89	0.12		0.06	38.06	0.3
131	15.85	54.18				29.79	0.18
131	10.96	46.28				42.76	
165_2	14.32	53.87	0.2	11.37		0.17	19.78 0.28
165_2	9.5	44.47		1.7	0.17	0.52	42.57 1.07
165_2	12.15	48.39		0.8		0.16	37.95 0.54
165_2	13.21	49.96		0.22			36.61
310	17.45	56.82		0.21			25.52
310	17.58	56.98					25.44
124	10.77	44.42		0.34	0.93	1.66	8.23 31.87
124	10.27	45.73		0.41	0.89	1.27	35.86 5.44
124	15.26	53.36		0.23		0.17	30.98
124	19.94	2.95 65.5	1.18	0.22	0.12	0.23	5.24 0.21
107	17.2	57.06		1.37	0.41	0.33	22.77 0.18
107	14.88	54.6		9.7	0.48	0.18	19.29 0.87
38-1	14.69	52.77			1.37		30.95 0.22
38-1	11.31	47.05			0.67		40.65 0.32
38-1	11.99	48.4			1.38		37.9 0.33
113-1	17.75	57.25					24.79 0.2

101-1	10.49	45.49	43.64	0.38
-------	-------	-------	-------	------



## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Lennart Maala,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

“Reinu karjääri erivormiliste kaltsiidikristallide morfoloogilised tunnused ja võimalikud tekketingimused”,

mille juhendaja on Tõnu Pani,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **31.05.2018**